

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-274748

(43)Date of publication of application : 04.12.1986

(51)Int.Cl. B01J 23/78
 B01D 53/36
 B01J 23/84
 B01J 23/89
 G01N 27/20

(21)Application number : 60-116130

(71)Applicant : TECH RES ASSOC CONDUCT INORG
COMPO

(22)Date of filing : 29.05.1985

(72)Inventor : SEKIDO SATOSHI
TACHIBANA KOICHI
YAMAMURA KOJI

(54) COMBUSTION CATALYST BODY WITH DETERIORATION DETECTING FUNCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To detect the deterioration of a catalyst as the change in a resistance value, by forming a combustion catalyst by using a substance, which is represented by a specific chemical formula and detects the change of a catalyst body on the basis of the change in an electric resistance value during combustion, as a main component.

CONSTITUTION: A substance, which is represented by formula I (wherein Me is at least one element selected from Fe, Mn, Cr and V, $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq \delta \leq 0.5$) and detects the change of a catalyst body on the basis of the change in an electric resistance value during combustion, is used as a main component to form a combustion catalyst. As a second component, 40W70ml% of a compound represented by $SrM'eO_2$ (wherein M'e is at least one element selected from Ti, Zr and Hf) can be added. Further, as a third component, at least one of Pd and Pt can be added.

$Sr_{1-x}La_xCo_{1-x}B_{2x}O_{3-\delta}$ 1

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-274748

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月4日

B 01 J 23/78

B 01 D 53/36

B 01 J 23/84

G 01 N 27/20

1 0 4

7059-4G

Z-8516-4D

7059-4G

7059-4G

6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 劣化検知機能付燃焼触媒体

⑯ 特 願 昭60-116130

⑰ 出 願 昭60(1985)5月29日

⑱ 発 明 者 関 戸 聡 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 立 花 弘 一 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 山 村 康 治 門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 導電性無機化合物技術 東京都港区新橋5丁目十一番三号
 研究組合
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中尾 敏男 外1名

2 ページ

明 細 書

1、発明の名称

劣化検知機能付燃焼触媒体

2、特許請求の範囲

(1) 化学式 $\text{Sr}_{\frac{1+x}{2}} \text{La}_{\frac{1-x}{2}} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$

(Me: Fe, Mn, Cr, V から選ばれた少なくとも1種の元素、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq \delta \leq 0.6$) を主体とする物質からなり、その燃焼中の電気抵抗の変化によって触媒体の変化を検知する劣化検知機能付燃焼触媒体。

(2) 第2成分として SrMeO_3 (Me: Ti, Zr, Hf から選ばれた少なくとも1種の元素) を添加してなる特許請求の範囲第1項記載の劣化検知機能付燃焼触媒体。

(3) 第2成分を40~70mol%の割合いで添加してなる特許請求の範囲第1項または第2項記載の劣化検知機能付燃焼触媒体。

(4) 第3成分としてPd族, Pt族の中、少なくとも1種を添加してなる特許請求の範囲第1項、

第2項または第3項に記載の劣化検知機能付燃焼触媒体。

(5) 触媒体の少なくとも劣化検知部は、耐熱性絶縁体サブストレートに触媒体を溶射または水ガラスとトリポリリン酸二水素アルミニウム混合物を結着剤として担持したものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第4項の何れかに記載の劣化検知機能付燃焼触媒体。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、劣化検知機構を有する排ガス浄化および低温燃焼のための触媒に関する。

従来の技術

従来、この種の触媒に関してPt族, Pd族金属を活性アルミナのような酸化物に担持したものを用いていた。これらはCOやHCのような還元性ガスの酸化ばかりでなく、NO₂のような酸性性ガスの還元も同時に行なわれるので三元触媒とされている。また、CuO-Mn₂O₃や希土類の酸化物を使用した触媒も使用されているが、これらは三

3 ページ

特開昭61-274748 (2)

元触媒と異なり還元性ガスの酸化のみが専ら行なわれる。これらの触媒は劣化を起しても触媒自体に劣化の指標となる顕著な物性変化が起らぬから、排ガス中の不完全燃焼成分（還元性ガス）の増加を検知するセンサをつけるとか触媒の温度低下を検知するセンサをつけるなど別の検知手段を設ける必要があった。しかし、これらのセンサを別に設けるとしても、使用される所が高温であつたりするために長時間実用に耐えるものがなく、現実には、劣化検知機構のない触媒が使われ、人体に有害なガスを排出することが起っていた。

発明者らは、 $\text{Sr}_{\frac{1+x}{2}} \text{La}_{\frac{1-x}{2}} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$ (Me : Fe, Mn, Cr, V から選ばれた少なくとも 1 種の元素、 $0 \leq x \leq 1$, $0 < \delta < 0.5$) を主体とする物質が酸化還元触媒や当量点センサとして高温で可逆的にすぐれた性能を示すことを見出し、特許出願を行なうと共に、その理由についても解明して来た。

その後、第 2 成分 SrMeO_3 (Me : Ti, Zr, Hf)

5 ページ

して有害なガスを放出することを未然に防ぐ触媒と方法を提供する。

問題点を解決するための手段

$\text{Sr}_{\frac{1+x}{2}} \text{La}_{\frac{1-x}{2}} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$ を主体とする

触媒は、従来の貴金属触媒に相当する三元触媒としての能力をもち、かつ劣化すると結晶形が変わって電気抵抗が増大する性質を有する。本発明はこの電気抵抗の変化を検知して劣化を知ることによって従来の触媒では果せなかった問題点を解決しようとするものである。

作用

$\text{Sr}_{\frac{1+x}{2}} \text{La}_{\frac{1-x}{2}} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$ は、電子と O^{2-}

イオンとの混合導電性をもつ。混合導電性は、燃料や CO などの還元性物質に O^{2-} イオンを与えてこれらを酸化して電子を取込み、この電子を O_2 や NO_x のような酸化性物質に与えてこれらを還元して O^{2-} イオンを取込み、再び還元性物質に与える仲立ちをするのに役立ち、言い換えれば酸化還元触媒作用を示すことを意味する。たゞ、こ

6 ページ

を添加すると、これが上記第 1 成分の粒界に入つて O^{2-} イオン輸率を増大し、触媒やセンサ性能を著しく良くするばかりか、膨脹係数を他の金属やセラミック材料と同程度になる迄低下させ、これらの材料への附着・担持を容易にするとか、センサの温度依存を無くしたりする効果を附与できることを見出した。またさらに、これらの触媒性能やセンサの感度、応答性が主として O^{2-} イオン導電性によって支配され、低温になると低下するのを少量の Pd や Pt の添加によって改善し、しかも Pd や Pt の触媒効果が高温になると著しく減ずる欠点を防止できることを見出し、これらを特許出願している。しかし、この時点ではこの触媒が劣化した際には必ず抵抗の急増を伴うことが分らなかった為に、抵抗増大を劣化検知に生かす出願は行なってなかった。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、これらの触媒体が劣化を起した時に必ず電気抵抗が急増を伴うことに着目し、従来の燃焼触媒で問題だった劣化した際に人体に対

の物質単独の電子導電率は、 O^{2-} イオン導電率よりも $10^4 \sim 10^5$ 倍も大きいから、触媒作用は、 O^{2-} イオン導電に律速されている。従って電子導電を多少抑制されても、イオン導電を促進してやれば、触媒能は大きくなる。第 2 成分 SrMeO_3 の添加は、このようにして触媒能を大きくするのに役立つ。電子導電は結晶粒内で主に行なわれるのに対し、イオン導電は粒界で行われるが、 SrMeO_3 は 2 相分離して $\text{Sr}_{\frac{1+x}{2}} \text{La}_{\frac{1-x}{2}} \text{Co}_{1-x} \text{Me}_x \text{O}_{3-\delta}$ の粒界を作るのに役立つからである。このようにしても 600°C 以下の低温になるとイオン導電率が低下し触媒能が低下する。そのイオン導電率の低下は、表面での電荷授受反応が遅くなるために起っているのであって Pd 族、Pt 族元素の微量添加によって改善が見られる。従来の貴金属三元触媒では高温で劣化が早いのにに対し、第 1 成分および第 2 成分とを併用するとこれをかなり改善できる。 O^{2-} イオンドナーとしての働きの強いため、貴金属触媒の劣化原因である焼結を防止するためと

7 ページ

考えている。本発明の触媒体の中で O^{2-} イオン導電は、欠損を通じて行なわれるから、欠損が多い程 O^{2-} イオン導電が増大し、触媒能も大きくなる。この物質は他の酸化物より欠損を多くしても安定に存在し、雰囲気中の酸素濃度に応じて可逆的に酸素を出し入れする。しかし、それでも許容できる欠損量には限界があって0.5を越えると結晶が崩壊して修復が極めて遅くなり、これが触媒劣化につながる原因であることが分った。

他方、触媒体の電気抵抗は、電子導電によって支配され、触媒能が表われる高温では、遷移金属(Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Zr, Hf)イオンと O^{2-} イオンで構成される導電対 $Me^{3+}-O-Me^{4+}$ の数によって決定される。酸素を放出して欠損ができる、電気的中性条件を保つため、 Me^{4+} が Me^{3+} となり、導電対が消滅するので電気抵抗が増大する。結晶が崩壊する $\delta > 0.5$ では、このような導電対が全くなり、抵抗が著しく増大するこの触媒の劣化モードはこの導電対が全くなり、結晶が崩壊することのみであり、その場合には必ず

9 ページ

の出口のCO濃度とペレットの電気抵抗を測定し、CO除去率と電気抵抗の変化を求めた。この試験をCO除去率60%になるまで継続した。

CO除去率の変化と電気抵抗の変化は第2図のようであった。試料の組成によって、例えばCO除去率は初期において $x = 0.3$ 附近が最大になるとか、 x が大きい方が寿命が長くなるとか触媒能に関しては前出願に示したような差が見られたが、総じて劣化を起すと電気抵抗が増大することがすべての試料について言えることが認められる。

<実施例2>

第1成分として、 $Sr_{0.65}La_{0.35}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\delta}$ を取上げ、この粉末に第2成分として $SrTiO_3$ を0, 20, 40, 60, 80 mol%の割合で混合し、抵抗測定部は第1図のように、また触媒部は大きなペレットに成型し、1350℃で2hr空気中で加熱焼成した後、触媒部のみは再粉砕してその1.5gをシリカアルミナ繊維2.0gに担持させ、その他は実施例1と同様にして石英ガラス製管状炉の中央部に触媒担持物および抵抗測定

特開昭61-274748(3)

電気抵抗が増大するから、その抵抗の増大によって触媒の劣化を知ることができる。

実施例

次に実施例に基づいて、本発明の効果を説明する。

<実施例1>

第1成分のみの場合の効果を説明する。各金属元素の酸化物を $Sr_{0.5}La_{0.5}CoO_3$ 、 $Sr_{0.65}La_{0.35}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ 、 $Sr_{0.8}La_{0.2}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_3$ 、 $SrFeO_3$ の組成になるよう混合し、1200℃で4hr空気中で加熱反応させて化合物を作り粉砕してその1.6gをシリカアルミナ繊維2.0gに担持させ、石英ガラスからなる管状炉の中央部に充填し、一方、同じ材料で第1図(aは側面図、bは上面図)のように抵抗測定のためのペレットを成型し、1350℃で2hr空気中で焼成し、触媒充填層の近傍、入口側にセットし、雰囲気を通常の貴金属触媒では劣化が著しくなる850℃の温度に保ち乍ら、 $CO\ 1000\text{ppm}$ 、 $O_2\ 500\text{ppm}$ (残り N_2)を空間速度20,000 h^{-1} の速度で通じ、定期的に管

10 ページ

のためのペレットをセットしてまず $CO\ 150\text{ppm}$ 、 $NO_2\ 40\text{ppm}$ (残り N_2)を空間速度8000 h^{-1} で通じ、一方電気炉で加熱して周囲温度を変えて制御しながらCO除去率と N_2 生成率を求め、引続き実施例1と同様な条件でCO除去率の変化と電気抵抗の変化を求めた。

初めに求めた各温度でのCO除去率と N_2 生成率は第3図および第4図のようであり、劣化試験の結果は第5図のようであった。

これから、触媒能として $SrTiO_3$ の添加が40~70 mol%の所がすぐれていることが分るが、いずれの組成でも劣化が起ると電気抵抗の急増が起るということが認められる。

また、第1成分のみであると熱膨脹係数が、耐熱金属材料やセラミック材料に較べて大きくて担持が難しかったが、第2成分 $SrTiO_3$ の添加により表のように近づき、附着、担持が容易になる利点がある。

11 ページ

特開昭61-274748 (4)

組成例: $\text{Sr}_{0.55}\text{La}_{0.35}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ に SrTiO_3 を添加した焼結体			
ペレット焼成条件	SrTiO_3 含量(%)	熱膨張係数 $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	
1200°C 2hr	0 mol%	22.6	
	20	18.4	
	40	16.7	
1300°C 2hr	20	18.4	
	40	15.7	
	60	13.7	
1350°C 2hr	20	15.2	
	40	13.8	
	60	13.1	

温度依存と劣化試験を行なった。

初めに求めた CO 除去率と N_2 生成率を第 7 図と第 8 図に、また劣化試験での CO 除去率と電気抵抗の変化を第 9 図に示した。

Pd の添加によって低温の触媒能が著しく向上する。また、ペロブスカイト複合材料と Pd との併用は Pd のみを使う場合の欠点とされる高温劣化を防ぐ効果を有する。総じて、本発明の触媒材料は劣化を起すと必らず電気抵抗の急増を伴うことがこの場合にも成立することが認められる。

なお、燃焼触媒体は混合物でもよい、焼結体でもよい。

発明の効果

以上の実施例では何れの場合も触媒が劣化すると抵抗の急増を伴うから、触媒自体の電気抵抗の変化を見れば、劣化の起ったことを知ることができる。実施例 3 に Pd のみを担持する従来の触媒を示したが、従来のものはこのような変化が殆んどないから、劣化して人体に有害なガスを発生するようになってからもそれを知ることが出来なかつた。

<実施例 3>

$\text{Sr}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ に SrTiO_3 を 60 mol% 加えて混合したものとこの混合物に更に Pd を 0.6% になるよう加えて混合したものをそれぞれ 100 部に 3 号水ガラスとトリポリリン酸二水素アルミニウムを 10:1 の割合で加えた結着剤 100 部を混合してスラリー状としたものに多孔質アルミナからなる円筒形ハニカム（外径 50 mm，長さ 50 mm，見掛け開口率 25%）を浸漬し、120°C で 30 分間加熱固化させた。これらの触媒附着量は、ハニカム重量が 20 g に対し、両方の試料とも差がなく、約 10 g であった。別に Pd 黒 0.6 部を上記結着剤 100 部を加えて混合したスラリーにハニカムを浸漬、加熱を繰返し、上記 Pd 黒添加のものと同重量の Pd のみを担持したものを作った。ハニカム 1 の周辺部に第 6 図のように切溝 2 を入れ、対向するように Pt ベーストつけ、900°C で 30 分焼付けて抵抗測定用の電極 3 とした。

その後、実施例 2 と同じ条件と方法で触媒能の

た。

なお、実施例 1 では第 1 成分において Mo に Fe を加える場合のみを示したが、劣化モードは、 $0.5 < \delta$ となって結晶形が変わることだけに限られ、この結晶形の変ることは Fe 以外の他の元素による置換の場合も同様に起る。

また、実施例 2 において第 2 成分として SrTiO_3 を添加する場合のみを述べたが、第 2 成分の添加はこれが第 1 成分と 2 相分離して粒界形成剤として働き、 O^{2-} イオン輸率を増大せしめるために触媒能が増大することを目的にしており、Mo に Zr や Hf を加える場合も同様な役割をするだけで、劣化を起すと電気抵抗を起すことには変りないと考えられる。

さらに、実施例 3 においては第 3 成分として Pd の添加の効果を示したが、これは低温での電荷授受反応を促進して低温の触媒能を向上するためのものであり、同様な働きをする Pt 族 or Pd 族の添加でも低温触媒能向上に役立つが、劣化によって電気抵抗が増大することは Pd の場合

13 ページ

14 ページ

15

特開昭61-274748(5)

と同様に期待できる。

以上の実施例には、触媒体として混合物、焼結物そしてまた、これら混合物や焼結物の結着物を用いたが、それら加工法によって触媒能に程度の差があったが、劣化はいずれも電気抵抗の急増を伴った。劣化の本質が、 $0.6\mu\Omega$ を超えることによって結晶崩壊と導電対の消滅にあるためであり、触媒体の結着、担持法に無関係に電気抵抗の測定によって劣化検知が出来ることを意味するものと考えられる。

発明の効果

以上のように本発明の劣化検知機能付燃焼触媒体により、使用状態において触媒の劣化を抵抗値変化として検出することができる。

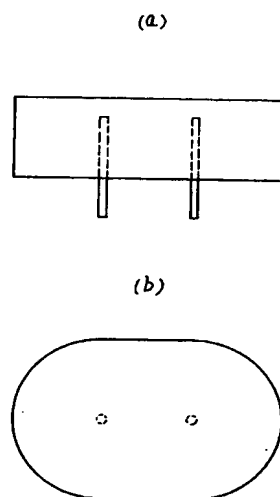
4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1、第2の実施例における劣化検知機能付燃焼触媒体に用いる抵抗測定用焼結体ペレットの構成図、第2図は同第1の実施例におけるCO除去率および電気抵抗の変化図、第3図は同第2の実施例における SrTiO_3 添加量に

よるCO除去率の変化図、第4図は同第2の実施例における SrTiO_3 添加量による N_2 生成率の変化図、第5図は同第2の実施例における SrTiO_3 添加量によるCO除去率および電気抵抗の変化図、第6図は本発明の第3の実施例における触媒体担持ハニカムおよび電気抵抗測定体の構成図、第7図は従来例との比較において第3実施例の試料の触媒能に及ぼす効果をCO除去率で示す図、第8図は同 N_2 生成率で示す図、第9図は同CO除去率と電気抵抗の変化を示す図である。

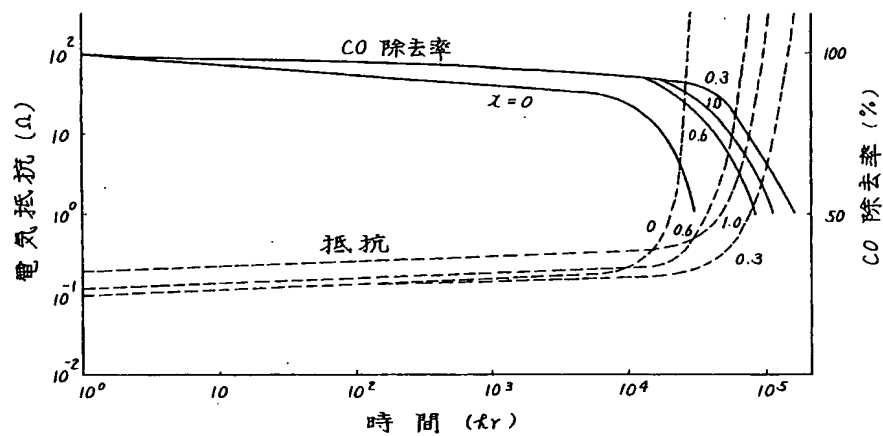
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図

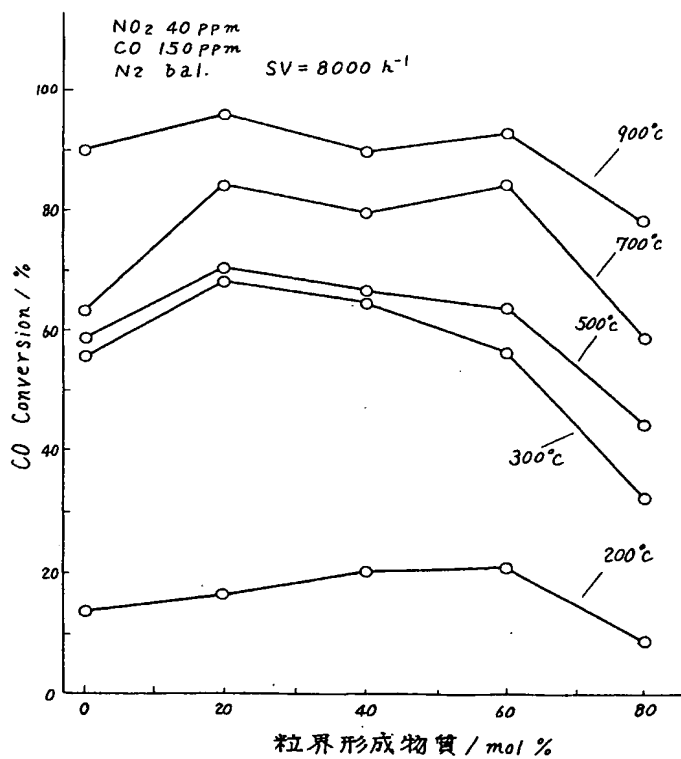


特開昭61-274748 (6)

第 2 図

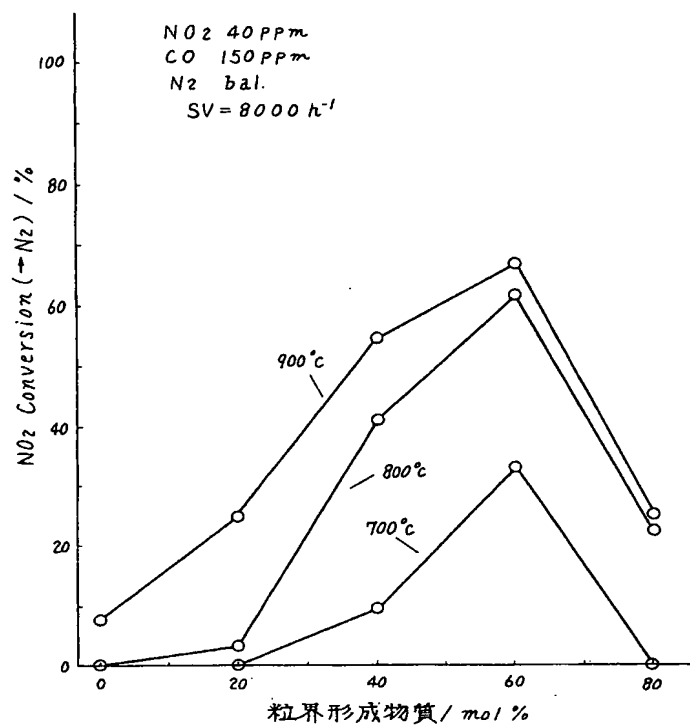


第 3 図

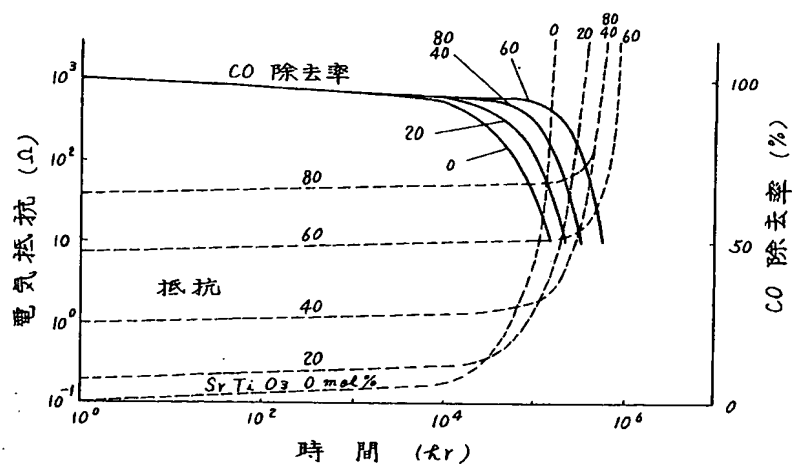


特開昭61-274748 (7)

第 4 図



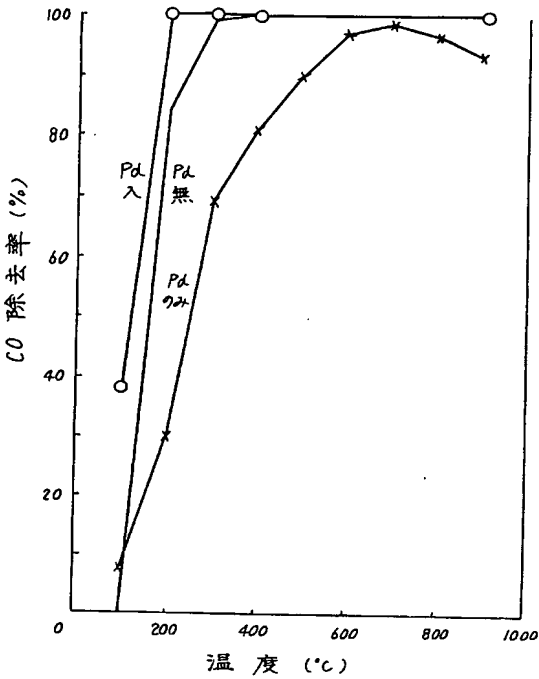
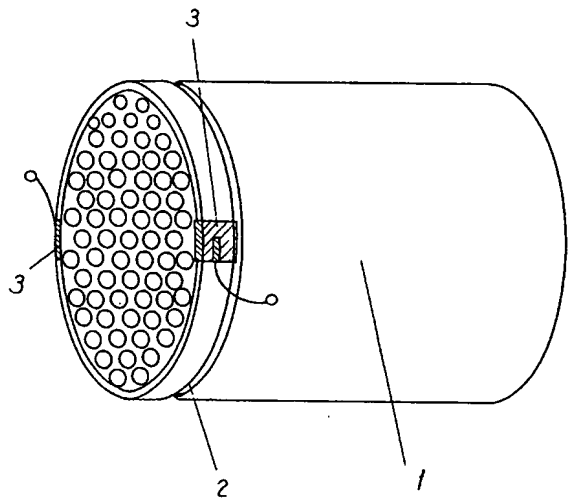
第 5 図



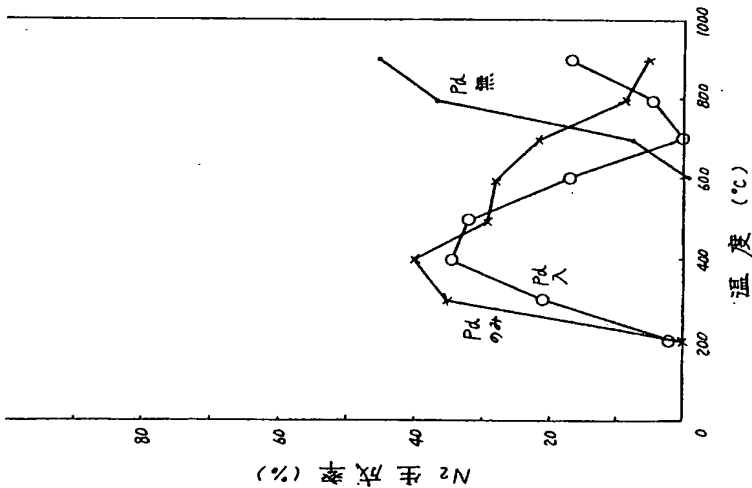
特開昭61-274748 (8)

第 7 図

第 6 図



第 8 図



特開昭61-274748 (9)

第 9 図

